

-1- (WPAT)
ACCESSION NUMBER
TITLE

DERWENT CLASSES
PATENT ASSIGNEE

NUMBER OF PATENTS
PATENT FAMILY

LANGUAGE
PRIORITY

INT'L. PATENT CLASS.
ABSTRACT

78-04668A/03 (04668A)
Olefin polymerisation catalyst contg. chromium -
is prepd. by activating reaction prod. from
chromium carboxylate and nitrogen cpd. on carrier
A17 A60

(AMCA) CHEMPLEX CO; (ACCC-) ACC CHEMICAL CO;
(SKEL-) SKELLY CHEMICAL CO

14

DE2728645-A 78.01.12 (7803)
NO7701537-A 78.01.23 (7807)
BE-859544-A 78.02.01 (7807)
NO7800157-A 78.02.27 (7812)
FI7701617-A 78.02.28 (7812)
FR2355854-A 78.02.24 (7814)
US4096093-A 78.06.20 (7833)
GB1527446-A 78.10.04 (7840)

FI7701617-A 78.02.28

US4150208-A 78.02.24 (7814)
US4096093-A 78.06.20 (7833)
GB1527446-A 78.10.04 (7840)
US4150208-A 79.04.17 (7918)
NL7711627-A 79.04.26 (7919)
J54054987-A 79.05.01 (7924) {JP}
J80034164-B 80.09.05 (8040) {JP}
CA1096360-A 81.02.24 (8112)
NL-167172-B 81.06.16 (8128)

E

76.06.24 76US-699536 77.11.14 77US-851182
77.10.24 77NL-011627 77.10.07 77JP-120825
77.09.26 77CA-287434

B01J-031/02 C08F-004/22 C08F-010/00

A new catalyst is prepd. by dispersing a reaction
prod. from (1) a Cr carboxylate of formula
(R-CO-O)_mCrX_n (where R is H or 0-30C (cyclo)alkyl,
(cyclo)alkenyl, aryl, or aralkyl gps.; m is 1-3; n
is 0-2; m+n are 2 or 3; and X is a negative gp. in
relation to Cr), and (2) a cpd. which can form a
complex with Cr(III) and has formula
R'-CH(NH₂)-CH(NH₂)-R'; R'-CH(NH₂)-CH₂-CH(NH₂)R';
NH₂(-CH(R')-CH₂-NH)_jH; (where R' is H or 0-10C
(cyclo)alkyl alkyl, (cyclo) alkenyl, aryl or
aralkyl gps. j is 1-5; k is 1-3; and Y is a
divalent residue) onto (3) a finely divided
carrier consisting of SiO₂, Al₂O₃, ThO₂, ZrO₂,
TiO₂ and/or MgO and activating the mixt. at
316-1093 degrees C in a non-oxidising atmos.

Use of the catalyst is (co)polymerisation of
olefins is claimed.

Best Available Copy

This Page Blank (uspto)

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 19147

(54)

Catalyseur de polymérisation des 1-oléfines à base de chrome.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 F 4/78, 10/00.

(22)

Date de dépôt 22 juin 1977, à 15 h 41 mn.

(33) (32) (31)

**Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique
le 24 juin 1976, n. 699.536 au nom de Yu-Tang-Hwang.***

(41)

**Date de la mise à la disposition du
public de la demande**

B.O.P.I. — «Listes» n. 3 du 20-1-1978.

(71)

Déposant : CHEMPLEX COMPANY, résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet, Martin et Schrimpf.

L'invention concerne un nouveau catalyseur de polymérisation ainsi que son procédé de préparation. Elle concerne également un procédé de polymérisation des 1-oléfines à l'aide desdits catalyseurs.

5 On connaît déjà l'emploi des chélates de chrome bêta-dicarbonyliques comme ingrédients de catalyseurs dispersés sur un support, tels que décrits dans le brevet des USA N° 3 953 413. La demande de brevet des USA N° 674 450, déposée le 7 avril 1976 décrit une modification du support de catalyseur. La de-
10 mande de brevet des USA N° 694 780 déposée le 10 juin 1976 décrit des catalyseurs de chrome de faible valence, dérivés des carboxylates, aminocarboxylates et carboxylates hétérocycliques azotés de chrome, agissant comme ingrédients actifs de surface.

15 On prépare les nouveaux catalyseurs de la présente invention en dispersant sur un oxyde minéral, finement divisé et difficilement réductible, appartenant au groupe de la silice, de l'alumine, de la thorine, de la zircone, de l'oxyde de titane, de la magnésie et de leurs mélanges ou dérivés, le pro-
20 duit de réaction d'un carboxylate de chrome avec un composé organique azoté, capable de former un complexe tel qu'un chélate avec le chrome, et en activant le mélange par chauffage à une température élevée, dans une atmosphère non oxydante, dans une gamme de températures spécifiques de l'ordre d'environ 455 à 1100°C. Les produits de la réaction sont générale-
25 ment des complexes des réactifs que l'on peut, dans certains cas spécifiques, considérer comme des chélates de chrome.

Selon l'invention, on polymérise des 1-oléfines de 2 à 8 atomes de carbone ou on les copolymérise avec des 1-oléfines en
30 C₂ à C₂₀ avec le catalyseur de l'invention, essentiellement constitué de dérivés de chrome de faible valence comme ingrédient actif dispersé sur un support d'au moins un oxyde minéral difficilement réductible.

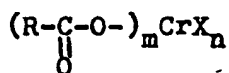
35 Plus particulièrement, on prépare le catalyseur de l'invention en dispersant sur un support tel que décrit ci-dessus, un composé organique de chrome ou mélange obtenu par chélation ou formation de complexe entre un sel ou dérivé du chrome (III) d'un acide carboxylique et un composé organique azoté, qui est

une diamine, une polyamine, une base azotée hétérocyclique comportant au moins deux atomes d'azote non directement reliés entre eux, ou une amine aromatique, et en activant le mélange à une température élevée, de l'ordre d'environ 455 à 1100°C, dans une atmosphère non oxydante.

Selon un autre mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on prépare le catalyseur en dispersant sur le support d'oxyde minéral finement divisé, un ou des carboxylates des chélates ou complexes de chrome trivalent, l'agent chélateur ou complexant étant une diamine, une polyamine, une base azotée hétérocyclique comportant au moins deux atomes d'azote non directement reliés entre eux, comme par exemple la 2,2'-bipyridine, ou une amine aromatique, puis en activant le mélange comme décrit ci-dessus.

Comme déjà mentionné, le catalyseur de l'invention est dérivé du produit de réaction de deux types de réactifs.

Le premier type de réactif comprend les sels ou dérivés de chrome d'un acide carboxylique, de formule :



où R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkenyle, aryle, arylalkyle, cycloalkyle ou cycloalkényle, ou une combinaison de ces radicaux, R contenant 0 à 30 atomes de carbone et un nombre d'atomes d'hydrogène satisfaisant aux valences, m est un nombre entier de 1 à 3, n est un nombre entier de 0 à 2, m+n est égal à 2 ou 3 et X est un groupe organique ou minéral négatif relativement au chrome, tel qu'un groupe halogénure, alkyle, alkoxy etc. Des exemples de dérivés de chrome de ce type sont donnés par le formiate de chrome (III), l'acétate de chrome (III), le propionate de chrome (III), le butyrate de chrome (III), le pentanoate de chrome (III), le benzoate de chrome (III), le naphténate de chrome et l'oléate de chrome.

Le second type de réactif comprend un grand nombre de composés organiques azotés, capables de former un complexe tel qu'un chélate, avec le chrome trivalent, répondant essentiellement aux formules suivantes :

Exemples

- $$\begin{array}{c} \text{R}'-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}' \\ | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}, \quad \text{éthylènediamine, propylènediamine,}$$
- 5
$$\begin{array}{c} \text{R}'-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{R}' \\ | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}, \quad 1,3\text{-diaminopropane,}$$
- 10
$$\text{NH}_2(-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-)_j\text{H} \\ | \\ \text{R}'$$
, diéthylènetriamine, triéthylènetétramine,
- 15
$$\text{R}'-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2, \quad 3,4\text{-diaminotoluène,}$$
- $$\text{R}'-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{R}', \quad 2,2\text{-bipyridine,}$$
- $$\text{R}'-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{Y}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{R}', \quad 2,2'\text{-dipyridylamine, di-2-pyridyl cétone}$$

 et
- 20
$$\left[\text{R}'-\text{C}_6\text{H}_4 \right]_k \text{NH}_{3-k}, \quad \text{aniline, diphénylamine}$$

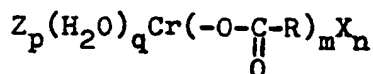
25 où chaque radical R' représente individuellement un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkényle, cycloalkyle, cycloalkényle, aryle ou arylalkyle, et contient 0 à 10 atomes de carbone et un nombre d'atomes d'hydrogène satisfaisant aux valences, j est un nombre entier de 1 à 5, k est un nombre entier de 1 à 3, et Y est un radical divalent tel que

30 $\text{>CO}, \text{>NH}, \text{ ou } \text{>CH}_2.$

35 Selon une méthode générale de préparation de ces produits de réaction utilisés comme ingrédients du catalyseur, de l'invention, on chauffe et évapore à sec une solution aqueuse d'un composé azoté et d'un carboxylate de chrome, tels que définis ci-dessus, préférablement présents dans la solution dans un rapport molaire stoechiométrique correspondant à leurs valences de coordination. Par exemple, dans un système contenant l'éthylènediamine et l'acétate de chrome (III), le rapport molaire pré-

férable est 3:1. On peut, de manière semblable, utiliser un milieu non aqueux à la place du milieu aqueux, lorsque l'un des réactifs, ou les deux, sont insolubles dans l'eau, ou lorsque la présence de l'eau interfère avec, ou complique inutilement la formation du produit de réaction désiré. Dans certains cas, on peut chauffer le mélange de réactifs, en l'absence de solvant, jusqu'au point de fusion ou au delà, pour former le produit de réaction désiré. On peut, en général, détecter les réactions de chélation ou de formation de complexe, par des variations de couleur ou par la chaleur de réaction. Le produit brut obtenu selon les différentes méthodes est ensuite purifié selon les procédés usuels, tels que lavage, extraction, recristallisation, etc.

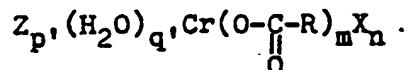
Sans connaître la nature exacte de la réaction, on suppose que le produit de réaction obtenu selon l'une quelconque des méthodes précédemment décrites contient généralement un mélange de chélates du type N,N- ou d'arylamines complexes de chrome trivalent, composés très voisins ayant différentes compositions, essentiellement de formule :



où Z est l'un quelconque des composés azotés précédemment définis, qui sont capables de chélater ou de complexer le chrome trivalent, p est un nombre entier de 1 à 3 si Z est bidentate, mais peut atteindre 6 si Z est une arylamine, q est un nombre entier de 0 à 3 selon la nature de Z et de R, la valeur de p et les conditions auxquelles le produit de la réaction est exposé, et X, R et m ont la même signification que précédemment indiqué pour les réactifs. Un produit de réaction typique, obtenu par chauffage et évaporation à sec d'une solution aqueuse contenant l'éthylènediamine et le triacétate de chrome dans un rapport molaire de 3:1, semble contenir, entre autres, le tris(éthylènediamine)-triacétate de chrome, le bis(éthylènediamine)-triacétate de chrome, le bis(éthylènediamine)-triacétate de chromi-hydrine, l'éthylènediamine-triacétate de chromi-dihydrine, etc.

Il est logique de supposer que toutes, ou au moins certaines des molécules chélatées ou complexées qui se trouvent dans

le produit de réaction, doivent convenir comme ingrédients du catalyseur de l'invention, quelles que soient leur origine ou méthode de préparation. Parmi toutes les variantes décrites ci-dessus, les plus convenables sont celles qui sont fortement chélatées par le composé azoté, mais moins complexées par la molécule d'eau, essentiellement de formule :



où Z, R et X sont des composés ou radicaux tels que précédemment définis pour les réactifs, p' est un nombre entier égal à 2 ou 3 si Z est à deux attaches, comme par exemple l'éthylènediamine, mais égal à 1 ou 2 si Z est à trois attaches, comme par exemple la diéthylènetriamine, q' est un nombre entier égal à 0 ou 1, m est un nombre entier de 1 à 3, n est un nombre entier de 0 à 2, et $m+n$ est un nombre entier égal à 2 ou 3. Selon un mode de réalisation préférable, q' et n sont tous deux égaux à 0, p' est égal à 3 si Z est à deux attaches, le tris (éthylènediamine)-triacétate de chrome représentant un composé typique de ce cas.

On prépare le catalyseur de l'invention suivant la suite d'opérations suivantes, dont certaines sont optionnelles, comme indiqué ci-après.

Le support de catalyseur, constitué de silice, alumine, zircone, thorine, oxyde de titane ou leurs mélanges ou composés, obtenus par coprécipitation, imprégnation, dépôt en phase vapeur, etc., comporte une surface qui peut varier de quelques m^2/g à plus de $700 m^2/g$, de préférence de plus de $150 m^2/g$. Le volume des pores est préférablement supérieur à $0,5 ml/g$ si la surface dépend principalement des micropores. On peut aussi utiliser un support finement divisé, non poreux, de surface relativement élevée, tel que celui vendu sous la dénomination commerciale de "Cab-O-Sil".

Bien qu'il ne soit pas obligatoire, le prétraitement du support, avant son imprégnation par le composé organique de chrome, est souvent préférable. Un tel prétraitement consiste généralement à ajuster la teneur en humidité du support par séchage à température élevée, ou à le modifier chimiquement avec des composés contenant des éléments métalliques, comme le zirconium,

le titane, le bore, le vanadium, l'étain, le molybdène, le magnésium, le hafnium et autres éléments semblables. La modification chimique peut également comprendre l'addition de composés, comme l'hexafluorosilicate d'ammonium, qui peuvent réagir avec le support ou avec le composé organique de chrome, au cours de l'activation. On peut également effectuer une modification chimique à l'aide d'alkyles métalliques qui réagissent avec le support.

Le support chimiquement modifié, surtout dans le cas de l'imprégnation par une solution aqueuse, est généralement calciné à une température élevée pour fixer l'agent de modification sur le support et aussi pour expulser l'excès d'humidité, comme dans l'ajustement de la teneur en humidité du support non modifié. On effectue normalement l'opération de calcination ou de séchage à des températures de l'ordre de 150 à 1100°C, selon les procédés usuels, dans un four à moufle par exemple, ou dans un lit fluide chauffé, en utilisant des gaz comme l'azote, l'air, l'oxyde de carbone ou tous autres gaz convenables, inertes ou réactifs, comme agents fluidisants.

On effectue facilement la dispersion du composé en mélange contenant le chrome sur le support, par un procédé usuel d'imprégnation, en utilisant un solvant aqueux ou organique comme le méthanol, l'acétone, le toluène ou l'hexane. On obtient aussi une dispersion satisfaisante par un procédé plus commode selon lequel on mélange à sec le composé de chrome avec le support et on effectue la dispersion finale au cours de l'étape initiale d'activation. Lorsqu'on utilise cette technique de mélange à sec, il est préférable que l'activation ultérieure s'effectue dans l'opération en lit fluide. La teneur optimale en chrome du catalyseur dépend de la nature du support, de sa surface et de la structure des pores. Avec un support typique dont la surface est de 100 à 800 m²/g et dont le volume total de pores est de 0 à 3,0 ml/g, la teneur en chrome peut varier de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 2,0% en poids à l'état sec.

L'activation thermique se fait, selon l'invention, dans une atmosphère non oxydante fournie soit par un gaz inerte comme l'azote, l'hélium, l'argon, etc., soit par un gaz réducteur comme l'oxyde de carbone, l'hydrogène, etc., soit par un vide

suffisamment élevé. Dans ce dernier cas il est désirable de ménager une rentrée volontaire d'un gaz non oxydant, sous un débit très faible. Dans tous les cas, on peut, si on le désire, utiliser un mélange de gaz non oxydants.

5 Lorsqu'on effectue l'activation dans une atmosphère de gaz non oxydant (inerte ou réducteur), on peut utiliser la technique du lit fluide ou fixe. L'expérience montre, toutefois, que l'opération en lit fluide est préférable. Normalement, pour des raisons économiques, on utilise l'azote désoxygéné pour fluidiser le catalyseur dans le réacteur d'activation. Une contamination, si minime soit-elle, par l'oxygène durant l'activation, exerce un effet nuisible sur l'activité du catalyseur, cet effet nuisible étant grandement accru lorsque la teneur en chrome est réduite d'une teneur normale de 1% en poids à environ 0,15%, souvent au point de désactiver complètement le catalyseur.

10

15

 L'opération d'activation se fait généralement selon un cycle thermique prédéterminé, qui comprend le chauffage du catalyseur jusqu'à une température spécifique, généralement dans la gamme de 450 à 1100°C, le maintien du catalyseur à cette température pendant une durée prescrite, ordinairement de 30 minutes à 12 heures, suivi du refroidissement à température ambiante sous atmosphère d'azote. Le cycle thermique peut également comprendre une ou plusieurs durées de maintien à des températures inférieures à la température maximale, pour permettre à l'humidité, aux solvants ou aux gaz de diffuser hors des pores du catalyseur, ou pour permettre les réactions telles que la décomposition des composés organiques de chrome sur la surface. On choisit généralement la température finale d'activation en fonction de plusieurs facteurs, tels que les propriétés désirables du polymère, la nature du support, le prétraitement, etc. La vitesse du chauffage au-dessus de 315°C n'est en général pas critique.

20

25

30

 On peut utiliser les nouveaux catalyseurs de l'invention dans les procédés de polymérisation ou de copolymérisation en phase liquide, en solution, à l'état pâteux, ou en phase vapeur. Dans les procédés en phase liquide, on peut utiliser tous les hydrocarbures saturés liquides en C₃ à C₁₂ comme mi-

35

lieu réactionnel ou diluant. On peut également utiliser d'autres types de solvants, comprenant les hydrocarbures aromatiques et les solvants chlorés. La polymérisation des 1-oléfines peut s'effectuer en continu ou en discontinu, le catalyseur étant généralement introduit dans le réacteur sous forme de bouillie dans les procédés en continu, et sous forme de poudre sèche dans les procédés en discontinu. On introduit le solvant et l'oléfine dans le système réactionnel selon les processus usuels convenant aux opérations en continu ou en discontinu. Une agitation vigoureuse du milieu réactionnel est préférable, ainsi que des moyens de refroidissement efficace pour régler la température du réacteur.

Dans les processus en phase liquide, on récupère normalement le polymère ou copolymère d'oléfine en éliminant rapidement le solvant, sans aucune opération intermédiaire d'élimination du catalyseur. L'activité des catalyseurs de l'invention est normalement supérieure à 1400 kg de polymère par kg de catalyseur, de sorte que l'élimination du catalyseur est pratiquement inutile. Les conditions de fonctionnement du réacteur dépendent de la nature de l'oléfine ainsi que des propriétés désirables pour le polymère. Dans le cas de l'éthylène, les pressions dans le réacteur peuvent varier de 3,5 à 70 kg/cm², les températures de 65 à 260°C et les teneurs en matières solides de 5 à 60% en poids.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de plusieurs exemples non limitatifs de divers modes de réalisation de l'invention.

Exemple 1

On prépare le produit de réaction de l'acétate de chrome (III), et de l'éthylène diamine, utilisé dans cet exemple, selon la méthode suivante. On dissout 15 g d'éthylènediamine et 19 g d'acétate de chrome (III), respectivement, dans 30 ml et dans 50 ml d'eau déminéralisée. On mélange ces deux solutions, on chauffe et on évapore à sec. On dissout le résidu dans 300 ml de méthanol pour éliminer les matières insolubles, on évapore le filtrat et on récupère 29 g d'un solide brun rougeâtre.

On prépare un catalyseur selon la suite des opérations

suivantes :

(1) On sèche environ 4,5 kg du gel de silice vendu sous la dénomination commerciale Davison MS-ID, comportant environ 350 m²/g de surface et un volume total de pores de 1,70 ml/g, dans un réacteur d'activation à l'échelle pilote, consistant en un long cylindre, de 305 mm de diamètre intérieur, et de 760 mm de longueur, muni d'une plaque pour la dispersion des gaz et d'un système de chauffage électrique qui l'entoure. Le séchage s'effectue essentiellement en lit fluide, maintenu à 705°C pendant 5 heures, fluidifié par 2,8 m³/h d'air.

(2) 30 g de cette silice préséchée sont imprégnés de 90 ml d'une solution dans le méthanol de 2,4 g du produit de réaction décrit ci-dessus, d'acétate de chrome (III) et d'éthylènediamine.

(3) On évapore le solvant à 30-65°C en l'entraînant par l'azote, jusqu'à ce que le catalyseur prenne la forme d'une poudre fluide. Cette opération de séchage suit toujours celle d'imprégnation par un solvant organique, et elle ne sera plus mentionnée dans les exemples qui suivent, par raison de simplification.

(4) On introduit environ 15 g de ce catalyseur imprégné et partiellement séché dans un réacteur d'activation, consistant en un tube de verre de vycor de 38 mm de diamètre extérieur et environ 686 mm de longueur, muni d'un disque en verre fritté dans sa partie médiane, destiné à la fluidisation du catalyseur, et d'un système de chauffage électrique tubulaire, entourant le tube, pour régler la température du catalyseur. On fluidifie le catalyseur avec un courant d'azote désoxygéné d'environ 400 ml/min. et on l'active selon le cycle thermique suivant : (a) on le maintient à 120°C pendant 1 heure, (b) on le maintient à 175°C pendant 1 heure, (c) on le maintient à 290°C pendant 1 heure, (d) on élève la température de 93°C/ 15 min. jusqu'à 870°C, (e) on maintient à 870°C pendant 1 heure, et (f) on refroidit à température ambiante sous atmosphère d'azote. On obtient l'azote désoxygéné utilisé ici et dans les exemples qui suivent, en faisant passer de l'azote de haute pureté à travers un lit de catalyseur de cuivre réduit.

(5) On transfère à l'abri de l'air, le catalyseur ainsi

activé dans un récipient fermé muni d'un tuyau et d'une pince à chacune de ses ouvertures. Cette opération est répétée dans tous les exemples qui suivent, et elle ne sera plus mentionnée, dans un but de simplification.

5 On évalue le pouvoir polymérisant de l'éthylène du catalyseur activé, selon une méthode générale décrite ci-dessous. Le réacteur est un autoclave de 127 mm de diamètre intérieur et environ 305 mm de profondeur, muni d'un agitateur tournant à 560 tours/min., d'une soupape de décharge dans le fond et
10 de trois tubulures d'introduction pour le catalyseur, l'isobutane et l'éthylène. On règle la température du réacteur à l'aide d'une enveloppe contenant du méthanol maintenu en ébullition par un système de chauffage électrique entourant l'enveloppe. Le mécanisme de réglage comprend l'ajustement automatique de la pression dans l'enveloppe, en réponse aux nécessités de chauffage ou de refroidissement.
15

Dans l'essai d'évaluation du pouvoir catalytique, on purge d'abord à fond le réacteur avec de l'éthylène vers 95°C, puis on transfère 0,05 à 0,5 g du catalyseur de son récipient de
20 conservation sous atmosphère d'azote, dans le réacteur, à travers un tube de transfert, à l'abri de l'air. Après avoir fermé l'orifice d'introduction du catalyseur, on introduit 2900 ml d'isobutane (séché et désoxygéné) dans le réacteur, on évacue par ventilation l'éthylène retenu et on chauffe le réacteur
25 jusqu'à 110°C. On règle ensuite la pression du réacteur avec de l'éthylène à 38,7 kg/cm² que l'on fait pénétrer chaque fois que la pression du réacteur tombe à une valeur inférieure à celle-ci. Le débit du courant immédiat d'éthylène est réglé par des rotamètres de diverses capacités. La durée d'un essai
30 varie généralement de 40 minutes à 4 heures et dépend de la vitesse de polymérisation ou du rendement désiré.

A la fin de l'essai, on coupe l'arrivée de l'éthylène, on ouvre la soupape de décharge dans le fond, et on déverse le contenu du réacteur dans un récipient de récupération, d'en-
35 viron 130 mm de diamètre intérieur et 255 mm de profondeur, où on évacue l'isobutane, à travers un écran de maille 200, par ventilation. On récupère et pèse les particules de polymère qui restent dans le récipient.

Dans ce cas particulier, on soumet le catalyseur activé à deux essais consécutifs. Le premier essai qui s'applique à une charge de catalyseur de 0,2228 g, dure 60 minutes, et permet de recueillir 104 g de polymère d'indice de fusion 0,11 à l'état non broyé. Dans le second essai, la charge du catalyseur est de 0,1830 g, la durée est de 60 minutes et on obtient 80 g de polymère dont l'indice de fusion est 0,10 à l'état non broyé. Les polymères obtenus dans ces deux essais sont blancs à l'oeil nu.

10 Exemples 2 à 5

On prépare les catalyseurs de ces exemples suivant le processus décrit dans l'exemple 1, sauf que les températures de maintien final dans le cycle d'activation sont, respectivement, de 925°C et de 815°C, au lieu de 870°C.

15 On soumet chacun de ces catalyseurs à la méthode générale d'essai décrite dans l'exemple 1, et on obtient les résultats suivants.

	Exem- ple N°	Tempé- rature d'ac- tiva- tion°C	Char- ge de cata- lyseur g	Durée de l'essai min.	Polymère obtenu g	Réac- tivité g/g/ heure	Indice de fu- sion (échan- tillon non broyé)	Couleur du poly- mère
20								
25	2	925	0,2074	60	89	429	0,17	blanche
	3	925	0,1679	60	43	256	0,44	blanche
	4	815	0,2203	60	102	463	0,24	blanche
	5	815	0,1983	60	90	453	0,26	blanche

30 Exemples 6 et 7

Ces exemples concernent le produit de réaction du penta-noate de chrome (III) et de l'éthylènediamine.

On prépare ce produit de réaction en mélangeant 19,7 g de chrome (III), dissous dans 70 ml d'acétone, avec 10 g d'éthylènediamine dissous dans 30 ml d'eau déminéralisée, puis en chauffant et en concentrant par évaporation jusqu'à consis-
tance d'un résidu semi-solide, poisseux, d'un rouge foncé.
Après dissolution du résidu dans 400 ml d'acétone, on filtre les matières insolubles et on évapore à nouveau le filtrat jus-

qu'à obtenir environ 15 g d'une substance poisseuse, rouge foncé. Le pentanoate de chrome (III) est lui même préparé par métathèse entre les composés intermédiaires, pentanoate de sodium et trichlorure de chrome, comme suit : on neutralise d'abord 200 g d'acide valérique à environ pH 9 avec 500 ml d'une solution aqueuse contenant environ 78 g de soude. On dissout 174 g de trichlorure de chrome dans 500 ml d'eau, qu'on mélange avec la solution précédente pour former le précipité. Après dissolution du précipité dans 2100 ml de benzène et lavage avec une quantité totale de 1000 ml d'eau, on filtre puis évapore le filtrat jusqu'à obtention d'environ 203 g d'une substance épaisse, poisseuse, d'un bleu verdâtre.

On prépare un catalyseur en dispersant 3,1 g du produit de réaction décrit ci-dessus sur 30,0 g de la silice préséchée 952 MS-ID, décrite dans l'exemple 1, par imprégnation avec 90 ml d'une solution dans l'acétone. Environ 15 g de ce catalyseur imprégné et partiellement séché sont activés comme dans l'exemple 1.

Le catalyseur activé est soumis à deux essais, selon la méthode générale décrite dans l'exemple 1. Pour des charges de catalyseur de 0,1797 g (exemple 6) et de 0,1589 g (exemple 7) et une durée d'essai de 60 minutes dans chaque cas, on obtient 117 g et 88 g de polymère, correspondant à des réactivités respectives de 651 et 553 g/g de catalyseur/heure. Les indices de fusion sont de 0,20 et 0,26, pour des échantillons non broyés, et la couleur des polymères est blanche dans les deux cas.

Exemple 8

Cet exemple concerne le produit de réaction du formiate de chrome (III) et de l'éthylènediamine.

On prépare ce produit de réaction en mélangeant deux solutions, l'une de 30 ml d'eau contenant 15,7 g de formiate de chrome (III), l'autre de 50 ml d'eau contenant 15,0 g d'éthylènediamine, puis en chauffant et concentrant le mélange jusqu'à obtention d'un résidu poisseux et rouge. On dissout ce résidu dans 200 ml de méthanol, on filtre les matières insolubles et on évapore à nouveau le filtrat jusqu'à obtention d'environ 16 g d'une substance légèrement poisseuse et rouge.

2,2 g de ce produit de réaction sont ensuite dissous dans 90 ml de méthanol pour en imprégner 30,0 g de la silice pré-séchée 952 MS-ID décrite dans l'exemple 1. Environ 20 g de ce catalyseur imprégné et partiellement séché sont alors activés
5 comme dans l'exemple 1.

Selon la méthode générale d'essai décrite dans l'exemple 1, on récupère 92 g de polymère, après 1 heure, avec 0,2179 g de catalyseur. L'indice de fusion d'un échantillon de polymère non broyé est de 1,59.

10 Exemples 9 et 10

Ces exemples décrivent l'emploi d'homologues supérieurs de l'éthylènediamine, comprenant en général les 1,2-diaminoalcanes (comme la propylènediamine) et les 1,3-diaminoalcanes (comme le 1,3-diaminopropane).

15 On prépare le produit de réaction de la propylènediamine et de l'acétate de chrome (III), utilisé comme ingrédient de catalyseur dans l'exemple 9, en chauffant et évaporant à sec le mélange de deux solutions, l'une de 30 ml d'eau contenant 15 g de 1,2-diaminopropane, et l'autre de 50 ml d'eau
20 contenant 15,5 g d'acétate de chrome (III). On dissout le résidu dans 200 ml de méthanol et après élimination des matières insolubles, on évapore le filtrat pour récupérer 23 g d'une substance rouge.

On prépare le catalyseur de l'exemple 9 en dispersant
25 2,6 g de ce produit de réaction sur 30,0 g de la silice pré-séchée MS-ID de l'exemple 1, avec 90 ml de méthanol comme solvant. On active environ 15 g de ce catalyseur imprégné et partiellement séché, selon la méthode décrite dans l'exemple 1.

30 On prépare le produit de réaction du 1,3-diaminopropane et de l'acétate de chrome (III), utilisé comme ingrédient de catalyseur dans l'exemple 10, essentiellement selon le même processus que celui de l'exemple 9, sauf pour de légères différences de quantités de solvant utilisées. On récupère environ 18 g d'une substance pourpre, légèrement poisseuse.

35 On prépare le catalyseur de l'exemple 10 en utilisant 2,7g de ce produit de réaction et 30,0 g de la silice préséchée MS-ID de l'exemple 1. Le processus de préparation, y compris l'activation non oxydante, est identique à celui de l'exemple 9.

On soumet les deux catalyseurs des exemples 9 et 10 à l'essai selon la méthode générale de l'exemple 1 et on obtient les résultats suivants.

5	Exem- ple	Charge de catalyseur	Durée de l'essai	Polymère obtenu	Réactivité (g/g/heure)	Indice de fusion non broyé
	N°	(g)	(min.)	(g)		
	9	0,1865	60	20	107	0,26
	10	0,1648	60	66	402	0,72

Exemple 11

10 Cet exemple décrit l'emploi d'une diamine aromatique, au lieu des diamines aliphatiques utilisées dans les exemples qui précèdent.

15 On prépare le produit de réaction du 3,4 diaminotoluène et de l'acétate de chrome (III), en mélangeant deux solutions, l'une contenant 20 g de 3,4-diaminotoluène dans 50 ml d'eau, l'autre contenant 12,5 g d'acétate de chrome (III) dans 50 ml d'eau, puis en chauffant et en évaporant le mélange à sec. On dissout le résidu dans 200 ml d'acétone et on évapore le filtrat pour obtenir 25 g de résidu sous forme d'une substance brun foncé.

20 On prépare un catalyseur en imprégnant 30 g de la silice préséchée MS-ID de l'exemple 1, avec 90 ml d'une solution dans l'acétone de 3,2 g du produit de réaction. Environ 15 g du catalyseur imprégné et partiellement séché sont activés sous azote selon la méthode de l'exemple 1.

25 Selon la méthode générale d'essai de l'exemple 1, avec une charge de catalyseur de 0,1887g et une durée d'essai de 60 minutes, on obtient 1,55 g de polymère dont l'indice de fusion, à l'état non broyé, est de 1,0.

30 Exemple 12

Cet exemple décrit l'emploi de polyamines ou de diamines condensées, comme la diéthylènetriamine.

35 On prépare le produit de réaction de la diéthylènetriamine et de l'acétate de chrome (III) en mélangeant deux solutions, dont l'une contient 15 g de diéthylènetriamine dans 50 ml d'eau et l'autre contient 11,1 g d'acétate de chrome (III) dans 40 ml d'eau, puis en chauffant et en évaporant le mélange jusqu'à l'obtention d'un résidu pourpre, huileux, semblable à de la colle. On dissout ce résidu dans 300 ml de méthanol et

après élimination des matières insolubles, on évapore à nouveau le filtrat jusqu'à l'obtention d'environ 18 g d'une substance pourpre, huileuse, semblable à de la colle.

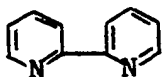
5 On prépare un catalyseur en dispersant 3,2 g de ce produit de réaction sur 30 g de la silice préséchée MS-ID de l'exemple 1 par imprégnation, en utilisant 90 ml de méthanol comme solvant. On active ensuite environ 15 g du catalyseur imprégné et partiellement séché, dans l'azote désoxygéné, suivant le processus de l'exemple 1.

10 On soumet ce catalyseur à la méthode générale d'essai de l'exemple 1. Avec une charge de catalyseur de 0,1335 g et une durée d'essai de 1 heure, on obtient 34 g de polymère, dont l'indice de fusion à l'état non broyé est de 0,69.

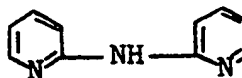
Exemples 13 à 15

15 Ces exemples concernent le produit de réaction d'un carboxylate de chrome (III) et d'une base azotée hétérocyclique, capable de chélater le chrome trivalent, comme par exemple la 2,2'-bipyridine et la 2,2'-dipyridylamine :

20



2,2'-bipyridine



2,2'-dipyridylamine

25 On prépare le produit de réaction chromé, utilisé comme ingrédient de catalyseur dans les exemples 13 et 14, en mélangeant deux solutions, l'une contenant 10 g de 2,2'-bipyridine dans 40 ml d'eau, l'autre contenant 4,9 g d'acétate de chrome (III) dans 30 ml d'eau, puis en chauffant et en concentrant le mélange jusqu'à l'obtention d'un résidu légèrement poisseux, composé d'une substance brune. On dissout
30 ce résidu dans 300 ml de méthanol pour éliminer les matières insolubles. Par évaporation du filtrat, on obtient environ 9g d'un résidu brun. On imprègne 30 g de la silice préséchée MS-ID de l'exemple 1 avec 4,0 g du produit de réaction, dans
35 90 ml de méthanol comme solvant. Environ 15 g du catalyseur imprégné et partiellement séché sont ensuite activés comme dans l'exemple 1.

On prépare le produit de réaction chromé utilisé comme ingrédient de catalyseur dans l'exemple 15, en mélangeant deux

solutions, dont l'une contient 10 g de 2,2'-dipyridylamine dans 50 ml d'eau, l'autre contient 4,5 g d'acétate de chrome dans 50 ml d'eau, puis en chauffant et évaporant le mélange à sec.

On lave le résidu avec une quantité totale de 500 ml d'eau,

5 pour en extraire une substance violette. Après évaporation de l'eau, on obtient 4,6 g de substance violette. On prépare un catalyseur en imprégnant 30 g de silice 952 MS-ID telle

qu'elle, non préséchée, avec 90 ml d'une solution aqueuse contenant 4,39 g du produit de réaction décrit ci-dessus. On sèche

10 le catalyseur imprégné dans un four à 110°C pendant 2 heures, puis à 205°C pendant encore 4 heures, dans le même four.

Environ 15 g de ce catalyseur imprégné et séché sont ensuite activés comme dans l'exemple 1.

On soumet les catalyseurs des exemples 13, 14 et 15 à la méthode générale d'essai de l'exemple 1 et on obtient les résultats suivants :

Exem- ple N°	Charge de catalyseur (g)	Durée de l'essai (min.)	Polymère obtenu (g)	Réactivité (g/g/heure)	Indice de fusion (non broyé)
20 13	0,1752	60	59	334	0,42
14	0,1735	60	61	352	0,35
15	0,2041	60	113	554	1,06

Exemple 16

Cet exemple concerne le produit de réaction d'une amine aromatique, comme l'aniline, avec l'acétate de chrome (III).

25 On prépare le produit de réaction utilisé comme ingrédient de catalyseur, en mélangeant 12,3 g d'acétate de chrome, 100 ml d'eau et 15 g d'aniline, et en chauffant le mélange pour obtenir un précipité d'une substance noire, collante. On lave

30 ce précipité cinq fois avec 100 ml d'eau, puis on le dissout dans 200 ml d'acétone pour éliminer les substances insolubles. On évapore le filtrat jusqu'à obtention d'environ 13 g d'une matière noire, poisseuse.

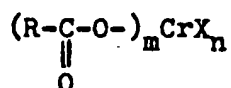
35 On prépare un catalyseur en dispersant 2,9 g de ce produit de réaction sur 30 g de la silice préséchée 952 MS-ID de l'exemple 1, par imprégnation avec une solution dans 90 ml d'acétone comme solvant. On active environ 15 g de ce catalyseur imprégné et partiellement séché, selon le processus de l'exemple 1.

Un essai de polymérisation de l'éthylène, selon la méthode générale d'essai de l'exemple 1, indique une réactivité de 261 g/g de catalyseur/heure et un indice de fusion du polymère non broyé de 0,80.

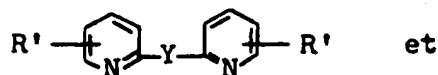
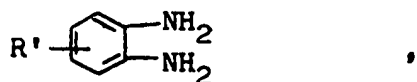
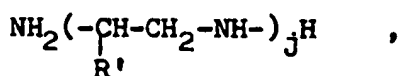
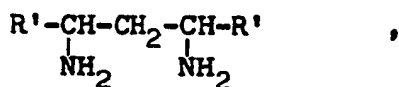
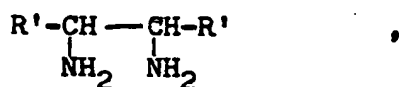
- 5 Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux exemples donnés mais est susceptible de nombreuses variantes, suivant les applications envisagées.

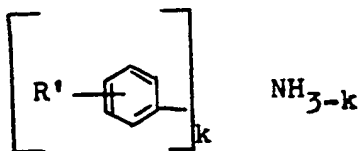
REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur de polymérisation dans lequel on disperse sur un support minéral finement divisé, difficilement réductible, appartenant au groupe de la silice, de l'alumine, de la thorine, de la zircone, de l'oxyde de titane, de la magnésie ou de leurs mélanges ou dérivés, du produit de réaction de : (1) un carboxylate de chrome essentiellement de formule



où R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkényle, aryle, arylalkyle, cycloalkyle, et cycloalkényle, ou une combinaison de ces radicaux, R contenant 0 à 30 atomes de carbone et un nombre d'atomes d'hydrogène satisfaisant aux valences, m est un nombre entier de 1 à 3, n est un nombre entier de 0 à 2, m+n est égal à 2 ou 3 et X est un groupe négatif relativement au chrome, et (2) d'un composé azoté organique capable de former un complexe avec le chrome trivalent, essentiellement de formule





où chaque radical R' représente individuellement un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, alkényle, cycloalkyle, cycloalkényle, aryle, et arylalkyle et contient 0 à 10 atomes de carbone et un nombre d'atomes d'hydrogène satisfaisant aux valences, j est un nombre entier de 1 à 5, K est un nombre entier de 1 à 3 et Y est un radical divalent, le mélange résultant étant activé par chauffage à des températures élevées, de l'ordre d'environ 315°C à 1100°C, dans une atmosphère non oxydante.

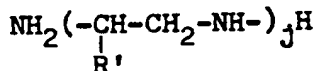
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé azoté est essentiellement de formule



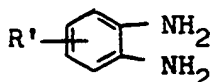
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé azoté est essentiellement de formule



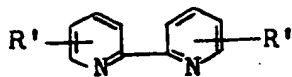
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé azoté est essentiellement de formule



5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé azoté est essentiellement de formule



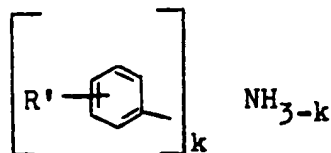
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé azoté est essentiellement de formule



7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé azoté est essentiellement de formule



8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé azoté est essentiellement de formule



9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le support est prétraité, avant l'addition du produit de réaction, par chauffage à une température d'environ 150°C à 110°C, jusqu'à ce que les matières volatiles soient au moins partiellement chassées.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on dissout le produit de réaction dans un solvant et l'on utilise la solution ainsi obtenue pour imprégner le support.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on effectue la dispersion du produit de réaction en le mélangeant à sec avec le support finement divisé, puis en chauffant le mélange en lit fluide maintenu en suspension par un gaz non oxydant qui s'écoule à travers le support au cours du chauffage.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le catalyseur à l'état sec contient une quantité du produit de réaction pouvant fournir environ 0,05 à 10% en poids de chrome.

13. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le carboxylate de chrome appartient au groupe des formiate de chrome (III), acétate de chrome (III), propionate de chrome (III), butyrate de chrome (III), pentanoate de chrome (III), benzoate de chrome (III), naphténoate de chrome et oléate de chrome.

14. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le composé organique d'azote appartient au groupe de l'éthylènediamine, de la propylènediamine, du 1,3-diaminopropane, de la diéthylènetriamine, de la triéthylènetétramine, du 3,4-diaminotoluène, de la 2,2'-bipyridine, de la 2,2'-dipyridylamine, de la di-2-pyridylcétone, de l'aniline et de la diphenylamine.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'activation s'effectue dans un lit fluide maintenu en suspension par l'écoulement d'un gaz non oxydant.

16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que l'activation s'effectue dans un lit fixe sous une atmosphère non oxydante fournie par les gaz d'évacuation du lit.

5 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'activation s'effectue dans un lit fixe sous une atmosphère non oxydante fournie par un gaz non oxydant.

10 18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'activation s'effectue dans un lit fluide en utilisant un gaz non oxydant pour maintenir en suspension le mélange du support et du produit de réaction chromé, tout en chauffant à une température d'activation finale de l'ordre de 455°C à 1100°C.

15 19. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'activation s'effectue dans un lit fluide en utilisant un gaz non oxydant pour maintenir le mélange du support et du produit de réaction chromé dans un état fluide, tout en chauffant aux températures d'activation d'environ 150 à 175°C pendant environ 1 à 3 heures, puis d'environ 290 à 315°C pendant
20 environ 1 à 3 heures, pour produire une interaction entre le composé de chrome et le support, enfin à une température d'activation finale d'environ 455 à 1100°C pendant environ 1/2 heure à 12 heures.

25 20. Procédé selon l'une des revendications 15, 17 et 19, caractérisé en ce que le gaz non oxydant appartient au groupe de l'azote, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, des gaz nobles ou de mélanges de ces gaz.

21. Catalyseur préparé par le procédé d'une des revendications 1 à 20.

30 22. Procédé de préparation de polymère de 1-oléfines ayant 2 à 8 atomes de carbone et les copolymères de ces oléfines et de 1-oléfines ayant de 2 à 20 atomes de carbone dans lequel on polymérise ces oléfines dans des conditions de polymérisation avec un catalyseur selon la revendication 21.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)